

FORMATION OF FILM ON METAL SURFACE**Publication number:** JP59064781**Publication date:** 1984-04-12**Inventor:** TERADA HARUMI; ODA NOBUYUKI; TSUBAKI SHINICHI**Applicant:** NIHON PARKERIZING**Classification:****- International:** C23C22/68; B05D3/10; C23C22/34; C23C22/48; C23C22/60; C23C22/83; B05D3/10; C23C22/05; C23C22/82; (IPC1-7): B05D3/10; C23F7/00**- European:** C23C22/34; C23C22/48; C23C22/60; C23C22/83**Application number:** JP19820171671 19820930**Priority number(s):** JP19820171671 19820930**Also published as:** EP0153973 (A1)

DE3408573 (A1)

[Report a data error here](#)**Abstract of JP59064781**

PURPOSE: To form a film excellent in corrosion resistance and close adhesiveness with a paint, by a public nuisance free treating method wherein a solution containing a organosilicon monomer having different reactive groups and fluorine compounds of Ti and Zr is applied to the surface of a metal to be dried. **CONSTITUTION:** To the surface of a steel plate, a zinc plated steel plate or an Al plate, an aqueous solution or an alcohol mixed aqueous solution containing an organosilicon monomer (a silane coupling agent) having two or more different reactive groups in its molecule and one or more fluorine compounds of Ti and Zr is applied and subsequently dried by hot air to form a film having excellent corrosion resistance and close adhesiveness with a paint suitable as under coat treatment of the paint in a film amount of about 10-300mm.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

特許出願公開
昭59-64781

Int. Cl.³
C 23 F 7/00
B 05 D 3/10

識別記号

序内整理番号
7511-4K
7048-4P

⑨公開 昭和59年(1984)4月12日
発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

④金属表面の皮膜形成方法

日本バーカライジング株式会社
技術研究所内

④特 願 昭57-171671

④發明者 権一

④出 願 昭57(1982)9月30日

東京都大田区仲池上2-14-12

④發明者 寺田治美

日本バーカライジング株式会社

東京都大田区仲池上2-14-12

技術研究所内

日本バーカライジング株式会社

④發明者 小田信行

技術研究所内

東京都大田区仲池上2-14-12

東京都中央区日本橋一丁目15番

1号

日本バーカライジング株式会社

東京都大田区仲池上2-14-12

1号

日本バーカライジング株式会社

明細書

1. 発明の名称

金属表面の皮膜形成方法

2. 特許請求の範囲

分子内に、二個以上の異なる反応基を持つ有機ケイ素基団体の、一種又は二種以上と、チタニウム及び又はアルミニウムの堿化化合物の群より選択され、一種又は二種以上とを含有する水溶液、又は、アルコールと水の混合水溶液を、金属表面に直射し、そのうち乾燥させることを特徴とする金属表面の皮膜形成方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、分子内に二個以上の異なる反応基を持つ有機ケイ素基団体、いわゆるシランカクランジング剤と、チタニウム及び又はアルミニウムの堿化化合物とからなる水溶液又はアルコールと水の混合水溶液を、金属表面に直射し、乾燥することにより、耐食性及び耐荷重性の優れた皮膜を形成する表面処理方法に関するものである。

従来、金属の耐食性と耐荷重性を向上させる

方法としては、クロム酸塩処理又はリン酸塩処理などが一般に行なわれている。クロム酸塩処理法においては、成膜速度は経済的に産業的耐荷重性が低下するという欠点があり、又、クロム酸塩公害防止のための排水処理等に苦心がいるなど、弊長、成膜速度からのクロム酸の富余による二酸化鉄発生等としての危険性がともなうなどの問題がある。又、リン酸塩処理法では過量リン酸塩処理、リン酸塩系などの皮膜処理が行なわれているが、リン酸塩系は耐食性皮膜であり、底面下地として使用した場合、その脱離によるが、研磨打相工等で底面皮膜が破壊される等の問題がある。リン酸塩系皮膜の場合は、リン酸塩処理液に比較して底面が薄く耐食性が不十分なため、底面クロム酸塩処理が行なわれている。

本発明の目的は、前記した欠点を除出し、純度高い表面処理法を図ることであり、排水処理方法に有機性底面保護層で、底面下地として、耐食性、耐荷重性の優れた皮膜処理法を提供することである。

本発明者らは、前記水溶性の無公害表面活性剤について該表面活性剤を用いた結果、分子内既に二個以上の異なる反応基を有する高級ケイオル基等（以下シランカクアリング剤と略称する）の一種又は二種以上と、チタニウム及び又はジルコニウムの無機化合物の組より選ばれ丸一種又は二種以上を含有する水溶性又はアルコール混合水溶液を金属表面に塗布したのち、水洗するなどなく該化合物を乾燥させることにより、耐食性及び耐溶剂性の優れた皮膜を形成させることができることを見い出し、本発明を完成するに至つた。

本発明の一つの形態であるシランカクアリング剤は、無機資材料と有機資材料とを化学的に結合する性質があり、既に、工業製品の接着剤として広く利用されているが、金属と熱料、高分子樹脂などの有機資材料との接着性。密着性を向上させるためにシランカクアリング剤を金属表面に塗布し、金属表面塗装液膜として適用した場合、塗料、高分子樹脂等の接着の金属への密着性は向上し、塗膜物性は認められる。しかし、金属表面塗膜の

最大の目的である金属表面の耐食性の向上に対しても該剤すべき結果は認められなく、実用的立場より表面処理液膜として利用するには欠点があつた。シランカクアリング剤を金属表面処理剤の組合せに併用した公知複合剤としては、特開昭50- 63328、特開昭51- 119338、特開昭52- 130444、特公昭50- 41711、特公昭50- 41713、特公昭51- 41712などがあり、此等の発明例における金属表面処理液膜は、水溶性又は水分散性高分子樹脂にリソゲン酸、シリカ及び、チタニウム、ジルコニウム、モリブデン等の無機化合物を配合したもの又は、有機化合物を含む処理液にシランカクアリング剤を配合したものであるが、本発明者らは、塗料密着性の向上と共に、耐食性の向上、改善を目的とする複合剤した結果、水溶性又は水分散性の高分子樹脂、リソゲン酸、シリカ等を組成成分として使用することなく、シランカクアリング剤の水溶性又はアルコール水溶液に、水溶性のチタニウム及び又はジルコニウムの無機化合物の水溶液を添加して、混合溶解した組成液を金属表面に塗布したのも本

発明することにより、その表面に耐食性及び耐食性の優れた皮膜が形成されることを見い出した。本発明の皮膜処理液は、極めて安定しているので、その塗装液を実用した場合に組成成分との相性の発生が無く、また、工業的規模で連続的に安定して金属表面を処理することができてもつて、その表面に微細構造、耐食性の優れた皮膜を形成させることができたので実用性が高いたることを見出した。チタニウム及び又はジルコニウムの無機化合物を添加することにより耐食性が著しく向上改善される理由は明確ではないが、本発明の組成水溶液の金属への塗布乾燥の反応形成過程、又は、既に行なわれる熱料、高分子樹脂などの樹脂形成過程で、シランカクアリング剤成分と、チタニウム及び又はジルコニウムの無機化合物との結合により、物理的、化学的安定な複合皮膜が形成されるとものと考えられる。更に、金属表面熱処理前とて、希素イオン、無機化合物がリン酸イオン、リノ酸塩に比べて、金属表面の不働態皮膜をよく削除し、活性化することが知られているが、本発明

皮膜液に存在する希素イオン、無機化合物が希素性の皮膜形成過程で金属表面を処理し、希素と皮膜との結合を向上するものと考えられる。

本発明のもう一つの目的は、極めて薄い約1~300 nm程度の皮膜量で塗料及び分子分子樹脂の痕跡の下地処理として優れた耐食性、耐溶剂性を有することであるが、この目的もまた本発明により達成されたのである。

本発明者等は、塗装の公知技術に満足しない新規な金属表面処理液、即ちシランカクアリング剤と、チタニウム及び又はジルコニウムの無機化合物とを組成とする金属表面処理液を金属表面に塗布したのち乾燥させることにより、その表面に優れた耐食性、耐溶剂性を有する皮膜を形成させるとができるとを見出しており本発明を完成した。

本発明に於ける、「分子内既に二個以上の異なる反応基を持つ有機ケイ素化合物」といふ西川シランカクアリング剤とは、無機質と化学結合するに適するメトキシ基、エトキシ基、ブローナル基などと、有機質材料（合成樹脂など）と化学結合する

汎用能（ビニル基、エポキシ基、メタアクリル基など）を、分子内に持つ有機ケイ素基能をもつて、かかる化合物としては、シリカオルメトキシソラン、アーミノプロピルトリエトキシソラン、アーミノプロピルトリメトキシソラン、メタキシソラン、メタ-（アミノエチル）アーミノプロピルトリメトキシソラン、メタ-（アミノエチル）アーミノプロピルトリメトキシソラン、メタ-（アミノエチル）アーミノプロピルトリメトキシソラン、ビニルトリエトキシソラン、ビニルトリス（メタキシエトキシ）ソラン、ジビニルメトキシソラン、アーチラシドキシソルビドリメトキシソラン、アーメタアクリロキシソルビドリメトキシソランなどをあげることができる。チタニウム及び又はジルコニウムの非常化合物の群としては、チタン酸化水素鈷、チタン酸化アンモニウム、ジルコン酸化水素鈷、ジルコン酸化アンモニウムなどであり、又はチタニウム及び又はジルコニウムの金属性、酸化物、水酸化物、酸化アンモニウム及び、有機化合物を担体と反応させ、チタニウム又は、ジルコニウムの非常化合物として水酸化し、使用することもできる。

文獻卷八

本発明に於けるシランカツクリング剤の濃度は、0.5～100%で、好ましくは、1～50%である。0.5%以下では、シランカツクリング剤の効果が認められなくなり、100%以上では法ナシシタクリング剤の効果をそれ以上著しく向上させるることは期待できず、しかも経済的ではない。第二成分であるチタニウム及び又はジルコニウムの沸騰化合物の濃度は、チタニウム及び又はジルコニウム換算で0.01～5%で、好ましくは0.05～1.0%である。0.01%以下ではチタニウム及び又はジルコニウムの沸騰化合物の効果が認められなくなり、5%以上では経済的ではない。シランカツクリング剤とチタニウム及び又はジルコニウムの沸騰化合物との比は10～200：1のチタニウム、ジルコニウム換算値1、好ましくは30～100：1である。

又、本発明の表面処理樹脂は、必要に応じてシリカゲル・プリンタード樹の水中に於ける聚散性の可変性を、安価自然としてメタノール、エタノール、

アミパノニ化粧のアセヨニを継ぎ継ぐ。

本発明の実施に供される被膜保証としては、通常の金庫、例えは、鋼、合金鋼、アルミニウム及びアルミニウム合金、銅及び亜鉛合金、耐火マテリアル及び非燃メンブレン鋼材、スマスマツヤ及びスマツマツヤ鋼材、などのほかに、通常のリン酸鉄鉱又はリン酸鉄錆抑制剤、リン酸鉄錆処理船舶メノウ鋼材、リン酸鉄錆阻害スマツマツヤ鋼材、クロメート防腐薬剤メノウ鋼材などをあげることができる。本発明の被膜形成能力は前者の金属類に対しては、被膜的表面被膜効果落ち、その金属表面に耐食性並に強度と密着性の優れた被膜を形成させる効果を有するため適用するものであり。後者のリン酸鉄錆抑制剤、クロメート処理被膜材料に対してはすでに船底で用いられるそれ等の被膜の被膜処理効果落ち、それ等の被膜の耐久性並に塗料密着性を更に向上させる効果を有することを目的として適用するのである。

本発明の表面処理液の濃度は、任意の方法

運営者も個別の方法でも適用できる。

本発明の表面処理液の洗却液の乾燥は、通常の乾燥手段を用いることができ、乾燥温度としては60～300℃の範囲内の任意を選ぶことができる。

次紀、今

大都列

ゼニルトリエキシシラン (信越化学工業製、 商品名 KBE1003)	10 g	水で1㍑に溶 け。この時の PHは4.6 である。
メタノール	150 g	
チタン化物アンモニウム	1 g	

調板、亜鉛メタクリル酸板及びアルミニウム板を、アルカリ性脱脂剤(登録商標ペコタリーダー-3648、日本ペークライジング部)ぬきを加熱水蒸気を用いて清浄化した後、上記脱脂液で5秒間脱脂後コールドを行い、125°C蒸留水で30秒間脱脂を行なつた。得た被膜強度アクリル漆料を用いて25°C被膜形成後、200°Cで3分間熱回復性を示す。その被膜につけて試験したところ、表1

の如く、本発明範囲内で操作したもの試、耐食性、塗料遮蔽性共に優れた試験結果を示した。

実験例2～4

下部の実験例2～4の組成処理液を用いて、実験例1と同一条件で鋼板、黄銅メタリック鋼板及びアルミニウム板を処理し、更に、実験例1と同一条件で成膜を行い、その成膜板について試験を行つた。

実験例2の処理液組成

メタクリロキシラン	5.0	水で1.0倍 濃度この時の pHは3.0であつた。
(信越化学工業製、 商品名 KBM503)		
エタノール	20.0	
ジルコン強化水素酸	0.25	

チタン強化水素酸

メタクリロキシラン	30.0	水で1.0倍 濃度この時の pHは11.0 であつた。
(信越化学工業製、 商品名 KBM603)		
チタン強化アンモニア	3.0	

実験例3の処理液組成

メタクリロキシラン	5.0	水で1.0倍 濃度この時の pHは3.5であつた。
メタクリル酸	20.0	
エタノール		
チタン強化アンモニア		

比較例2の処理液組成

(実験例2の処理液組成からジルコン強化水素酸及びチタン強化水素酸を除いたもの)

メタクリロキシラン	5.0	水で1.0倍 濃度この時の pHは3.5であつた。
メタクリル酸	20.0	

比較例3の処理液組成

(実験例3の処理液組成からチタン強化アンモニアを除いたもの)

メタクリロキシラン	30.0	水で1.0倍 濃度この時の pHは11.0であつた。
メタクリル酸	10.0	

比較例4の処理液組成

(実験例4の処理液組成からジルコン強化水素酸を除いたもの)

メタクリロキシラン	10.0	水で1.0倍 濃度この時の pHは10.0であつた。
メタクリル酸	10.0	

比較例5

アルミニウム板をアルカリ性試験液(前述ペーパクリーナ364号)の1多加熱水溶液を用いて清

実験例4の処理液組成

メタクリロキシラン	10.0	水で1.0倍 濃度この時の pHは10.0 であつた。
(信越化学工業製、 商品名 KBM803)		
ジルコン強化水素酸	1.0	

この時の実験例2～4の処理液で処理したものの耐食性、塗装遮蔽性は、実験例1の如く優れた試験結果を示した。

比較例1～4

下記の比較例1～4の組成処理液を用いて、実験例1と同一条件で鋼板、黄銅メタリック鋼板及びアルミニウム板を処理し、更に、実験例1と同一条件で成膜を行ない、この成膜板について試験を行なつた。

比較例1の処理液組成

(実験例1の処理液組成からチタン強化アンモニアを除いたもの)

ビニルトリエトキシンラン	10.0	水で1.0倍 濃度この時の pHは4.0 であつた。
メタノール	100.0	

清浄した後、クロメート処理(登録商標シアワイト713)の7多加熱水溶液で化成処理液水溶したものを、実験例1と同一条件で成膜を行ない、この成膜板について試験を行なつた。

機一1

被処理物	地	等	海水噴霧試験	ゴバン目エリクセン	試験結果(2) (試験結果(1))
鰐	実施例	1	120 時間	1.00	1.00
	4	2	120 *	1.00	
	*	3	140 *	1.00	
	*	4	120 *	1.00	
	比較例	1	20 *	1.00	
	*	2	20 *	1.00	
	*	3	20 *	1.00	
	*	4	20 *	1.00	
	振	等	10 *	1.0	
	実施例	1	240 *	1.00	
黒鰐	*	2	240 *	1.00	
	*	3	300 *	1.00	
	*	4	240 *	1.00	
	比較例	1	48 *	1.00	
	*	2	48 *	1.00	
	*	3	48 *	1.00	
	*	4	48 *	1.00	
	無	地	40 *	2.0	
	実施例	1	500 *	1.00	1.00
	*	2	500 *	1.00	1.00
アメニギ	*	3	500 *	1.00	1.00
	*	4	500 *	1.00	1.00
	比較例	1	72 *	1.00	1.00
	*	2	72 *	1.00	1.00
	*	3	72 *	1.00	1.00
	*	4	72 *	1.00	1.00
	(カバダリモウカ)	5	500 *	1.00	5.0
	無	地	72 *	3.0	2.0

(注1) 海水噴霧試験

JIS Z-2317に準拠し試験クロスカット

部のフタレ発生までの時間で表記した。

(注2) ゴバン目エリクセン

日本漁業工業会「塗料試験法」記載の試験法で1kg² ゴバン目100個を塗装して切り、そのゴバン目が剥離された箇所の裏面をエリクセン試験器で3kg押した後凸部の裏面に接着テープを貼り付ける。次に、遂にそのテープを底面から引き剥して、ゴバン目から剥離したかつた目数を表示した。

(注3) 終焉後のゴバン目エリクセン

被処理物を切てて7日間放置後、塗装を行なう。その結果試験について(注2)の試験を行なつた。

特許出願人 日本ペルカライノング株式会社

代表人 秋元輝

同 秋元不二三